

01;09

Диаграмма стабильности секулярного движения ионов, захваченных в радиочастотном квадрупольном поле, при наличии дополнительного гармонического квадрупольного возбуждения

© М.Ю. Судаков

Рязанский государственный педагогический университет
E-mail: Sudakov@qms.sotcom.ru

Поступило в Редакцию 25 апреля 2000 г.

Теоретически исследуется движение ионов, захваченных в радиочастотном квадрупольном поле, при наличии дополнительного квадрупольного возбуждения сигналом низкой частоты. Построена общая диаграмма стабильности секулярного движения ионов в режиме ВЧ для трехмерной и линейной ионных ловушек.

Введение

Движение ионов, захваченных в периодическом квадрупольном поле, имеет дискретный спектр частот, которые не являются простыми гармониками основной или наименьшей частоты. Возбуждение колебаний на этих частотах дает дополнительные возможности управления движением захваченных ионов. С развитием квадрупольной масс-спектрометрии резонансное возбуждение колебаний нашло широкое применение для удаления нежелательных ионов, возбуждения эндотермических реакций захваченных ионов и для сканирования спектра масс. В недавней теоретической работе [1] было показано, что резонанс при квадрупольном возбуждении дополнительным гармоническим сигналом имеет параметрическую природу. Поэтому резонанс имеет место для ряда значений частот дополнительного поля, отличающихся порядком

параметрического резонанса. Предсказанные в [1] резонансы высших порядков были недавно обнаружены экспериментально [2] на частотах, близких к теоретическим значениям.

Один из выводов работы [1] заключается в том, что дополнительное квадрупольное возбуждение изменяет условия стабильности движения ионов в квадрупольном поле. Из-за наличия параметрических резонансов разных порядков происходит расщепление зон стабильности на систему стабильных полос. При возбуждении дополнительным сигналом низкой частоты расщеплению наиболее подвержены границы первой зоны стабильности $\beta = 0$ и $\beta = 1$. Малые значения параметра β лежат в начальной области диаграммы стабильности. Поэтому исследование расщепления границы стабильности $\beta = 0$ имеет фундаментальное значение для удержания ионов в квадрупольном поле. Целью этой работы является теоретическое исследование движения захваченных ионов при малых значениях параметра стабильности в условиях дополнительного квадрупольного возбуждения низкочастотным полем. Результаты используются для построения диаграммы стабильности движения ионов в трехмерной и линейной [3] ловушках в так называемом режиме ВЧ, когда постоянная составляющая напряжения питания отсутствует.

Уравнение секулярного движения ионов

Уравнение колебаний иона в квадрупольном поле вдоль одной из координатных осей при наличии дополнительного квадрупольного возбуждения имеет вид [1]:

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + [a + 2q \cos 2\xi + 2q' \cos(2v\xi + \alpha)] \cdot u = 0. \quad (1)$$

Здесь $\xi = \Omega t/2$ — время в безразмерных единицах, $v = \omega/\Omega$ — отношение частоты возбуждения к частоте основного ВЧ поля, α — разница фаз между этими полями. Безразмерные параметры a , q , q' зависят от исследуемой координаты, параметров иона, питающего напряжения и геометрии электродов ловушки. Так, для линейной ионной ловушки имеем:

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{M\Omega^2 r_0^2}; \quad q_x = -q_y = \frac{4eV}{M\Omega^2 r_0^2}; \quad q'_x = -q'_y = \frac{4eV'}{M\Omega^2 r_0^2}, \quad (2.A)$$

а для трехмерной ловушки

$$a_z = -2a_r = \frac{16eU}{M\Omega^2 r_0^2}; \quad q_z = -2q_r = \frac{8eV}{M\Omega^2 r_0^2}; \quad q'_z = -2q'_r = \frac{8eV'}{M\Omega^2 r_0^2}. \quad (2.В)$$

Здесь $M = m_{\text{ион}}/Z$ — отношение массы иона к его заряду ("массовое число"); r_0 — основной геометрический размер электродной системы ("радиус поля"); U и V — постоянное напряжение и амплитуда (0-реак) переменной составляющей основного питания с угловой частотой Ω ; V' — амплитуда (0-реак) дополнительного квадрупольного возбуждения с угловой частотой ω .

Изменение квадрупольного поля за счет низкочастотного возбуждения происходит медленно по сравнению с изменением в результате основного ВЧ питания. Оно может рассматриваться как медленное изменение параметра a . При малых значениях безразмерных параметров Матъе a и q колебания ионов хорошо описывается теорией движения частицы в быстро осциллирующем поле [4]. Движение можно разбить на малые по амплитуде колебания $h(\xi)$ с частотой ВЧ и медленное усреднение (секулярное) движение $X(\xi)$:

$$u(\xi) = X(\xi) + h(\xi), \quad h(\xi) = \frac{q}{2} \cdot X(\xi) \cos 2\xi. \quad (3)$$

Для усредненного движения получим из (1) приближенное уравнение

$$\frac{d^2 X}{d\xi^2} + \left[a + \frac{q^2}{2} + 2q' \cos(2v\xi + \alpha) \right] \cdot X = 0. \quad (4)$$

Полученное уравнение описывает секулярные колебания ионов, происходящие медленно по сравнению с изменением квадрупольного потенциала за счет ВЧ питания.

Выполним в уравнении (4) переход к новым единицам измерения времени по формуле $2\eta = 2v\xi + \alpha$. Уравнение примет вид уравнения Матъе:

$$\frac{d^2 X}{d\eta^2} + (A + 2Q \cos 2\eta)X = 0, \quad A = \frac{1}{v^2} \left(a + \frac{q^2}{2} \right), \quad Q = \frac{q'}{v^2}. \quad (5)$$

Диаграмма стабильности решений этого уравнения может быть построена на плоскости параметров (A, Q) и имеет вид хорошо известной диаграммы Матъе [5].

Диаграмма стабильности режима ВЧ

Условия стабильности движения ионов при наличии дополнительного возбуждения зависят от трех параметров a, q, q' . Как трехмерная, так и линейная ионные ловушки используют для удержания ионов режим ВЧ, для которого $a = 0$. В этом случае условие стабильности определяется значениями только двух параметров q и q' , которые определяют значения параметров $A = q^2/2v^2$ и $Q = q'/v^2$. Задачей этой работы является анализ условий стабильности движения для набора ионов, имеющих различные значения массового числа. Как можно видеть из (2), значения A и Q для различных ионов оказываются лежащими на параболе. Это неудобно для практического использования. При изменении параметров за счет массового числа ионов сохраняется значение отношения \sqrt{A}/Q . Из (5) получим для углового коэффициента "рабочей прямой" следующее значение:

$$\frac{\sqrt{A}}{Q} = \frac{qv}{q'\sqrt{2}} = \frac{\omega V}{\Omega V'\sqrt{2}}. \quad (6)$$

Диаграмму удобно построить на плоскости параметров (\sqrt{A}, Q) . Пример такой диаграммы изображен на рис. 1. Рабочая прямая может занимать на этой диаграмме любое положение. Хотя отношение ω/Ω

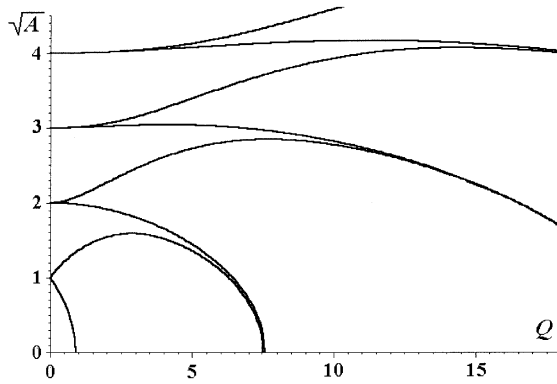


Рис. 1. Диаграмма стабильности секулярного движения ионов в режиме ВЧ при наличии дополнительного квадрупольного возбуждения низкой частоты.

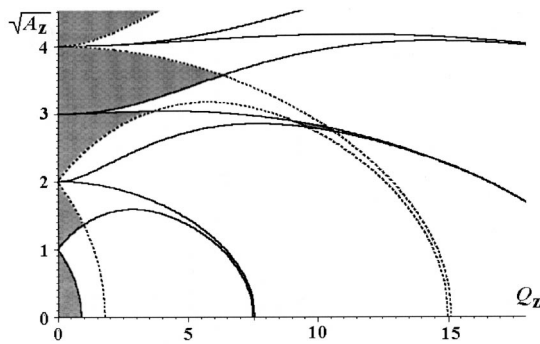


Рис. 2. Совместная диаграмма стабильности секулярного движения ионов в трехмерной ловушке. Области полной стабильности движения по всем координатам показаны штриховкой.

является малой величиной, угловой коэффициент согласно (6) может принимать любые положительные значения.

Диаграмма представленная на рис. 1 является диаграммой стабильности секулярного движения вдоль только одной из координат. В случае линейной ионной ловушки, безразмерные параметры q и q' для колебаний вдоль осей X и Y отличаются знаком. Знак этих параметров не влияет на условия стабильности движения ионов так, как параметр q входит в уравнение (5) во второй степени. Отрицательный знак q' эквивалентен сдвигу фазы функции $\cos 2\eta$ на π . Это можно свести к изменению начала отсчета времени. Таким образом, диаграммы стабильности секулярного движения ионов в линейной ловушке для колебаний в обоих поперечных направлениях совпадают. Следовательно, на рис. 1 представлена общая диаграмма стабильности режима ВЧ для линейной ловушки.

В трехмерной ловушке ионы имеют для радиальных колебаний вдвое меньшие значения параметров q и q' , чем для осевых. Для режима ВЧ получим из (5) и (2):

$$A_z \approx 4A_r, \quad Q_z = 2Q_r. \quad (7)$$

Если построить диаграмму стабильности осевых колебаний на плоскости параметров $(\sqrt{A_z}, Q_z)$, то диаграмма стабильности радиальных колебаний получается из нее масштабным растяжением вдвое по обеим осям.

Она показана на рис. 2 пунктирными линиями. Стабильным в целом колебаниям соответствуют точки, лежащие на пересечении областей стабильности осевых и радиальных колебаний.

Заключение

Режим ВЧ является основным для работы ионных ловушек. Дополнительное квадрупольное возбуждение на частоте $\omega = \Omega/3$ используется в некоторых промышленных трехмерных ионных ловушках для расширения массового диапазона. В связи с интенсивным изучением линейной ионной ловушки [3] актуальным является исследование свойств стабильности движения ионов при наличии дополнительного квадрупольного возбуждения низкочастотным сигналом. Предлагаемая в этой работе диаграмма стабильности секулярного движения ионов в режиме ВЧ является столь же удобной, как диаграмма Матье для изучения стабильности движения ионов в квадрупольном поле. Это открывает широкие возможности практического использования различных видов квадрупольного возбуждения для построения новых приборов квадрупольной масс-спектрометрии.

Список литературы

- [1] *Sudakov M., Konenkov N., Douglas D.J., Glebova T.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2000. V. 11. P. 10–18.
- [2] *Collings B.A., Douglas D.J.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000 (submitted).
- [3] *Campbell J.M., Collings B.A., Douglas D.J.* // Rapid Commun. Mass Spectrom 1998. V. 12. P. 1463–1474.
- [4] *Ландау Л.Д., Лившиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 1. Механика. М.: Наука, 1988. с. 123.
- [5] *McLachlan N.W.* Theory and Applications of Mathieu Functions. Oxford University Press, Oxford, 1974.